

ATTENT COOPERATION TRE T Y

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION
(PCT Rule 61.2)

To:
Assistant Commissioner for Patents
United States Patent and Trademark
Office
Box PCT
Washington, D.C.20231
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

Date of mailing: 13 July 2000 (13.07.00)	in its capacity as elected Office
International application No.: PCT/JP99/07367	Applicant's or agent's file reference: T522,MS-147
International filing date: 28 December 1999 (28.12.99)	Priority date: 05 January 1999 (05.01.99)
Applicant: ITO, Hiroshi et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

in the demand filed with the International preliminary Examining Authority on:

27 March 2000 (27.03.00)

in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election was

was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

BEST AVAILABLE COPY

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer: J. Zahra Telephone No.: (41-22) 338.83.38
---	---

ATTENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF THE RECORDING
OF A CHANGE(PCT Rule 92bis.1 and
Administrative Instructions, Section 422)

Date of mailing (day/month/year)
29 November 2000 (29.11.00)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

YASUTOMI, Yasuo
Chuo Building
4-20, Nishinakajima 5-chome
Yodogawa-ku
Osaka-shi
Osaka 532-0011
JAPON

Applicant's or agent's file reference
T522,MS-147

IMPORTANT NOTIFICATION

International application No.
PCT/JP99/07367

International filing date (day/month/year)
28 December 1999 (28.12.99)

1. The following indications appeared on record concerning:

the applicant the inventor the agent the common representative

Name and Address

1) YASUTOMI, Yasuo
2) FURUTANI, Shinya
3) MURAKAMI, Kanako
Recruit Shin Osaka Bldg. 4F
14-22, Nishinakajima 5-chome
Yodogawa-ku
Osaka-shi, Osaka 532-0011
Japan

State of Nationality

State of Residence

Telephone No.

06-6300-3556

Facsimile No.

06-6300-3557

Teleprinter No.

2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:

the person the name the address the nationality the residence

Name and Address

Chuo Building
4-20, Nishinakajima 5-chome
Yodogawa-ku
Osaka-shi, Osaka 532-0011
Japan

State of Nationality

State of Residence

Telephone No.

06-6300-3556

Facsimile No.

06-6300-3557

Teleprinter No.

3. Further observations, if necessary:

4. A copy of this notification has been sent to:

 the receiving Office the designated Offices concerned the International Searching Authority the elected Offices concerned the International Preliminary Examining Authority other:

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

Authorized officer

Y. KUWAHARA

Telephone No.: (41-22) 338.83.38

47
Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference T522,MS-147	FOR FURTHER ACTION	See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)
International application No. PCT/JP99/07367	International filing date (day month year) 28 December 1999 (28.12.99)	Priority date (day month year) 05 January 1999 (05.01.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C08L 71/02, C08G 65/336		
Applicant	KANEKA CORPORATION	

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
2. This REPORT consists of a total of 3 sheets, including this cover sheet.

This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of _____ sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I Basis of the report
- II Priority
- III Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV Lack of unity of invention
- V Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI Certain documents cited
- VII Certain defects in the international application
- VIII Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 27 March 2000 (27.03.00)	Date of completion of this report 07 July 2000 (07.07.2000)
Name and mailing address of the IPEA/JP	Authorized officer
Faxsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP99/07367

I. Basis of the report

1. With regard to the **elements** of the international application:* the international application as originally filed the description:

pages _____, as originally filed

pages _____, filed with the demand

pages _____, filed with the letter of _____

 the claims:

pages _____, as originally filed

pages _____, as amended (together with any statement under Article 19)

pages _____, filed with the demand

pages _____, filed with the letter of _____

 the drawings:

pages _____, as originally filed

pages _____, filed with the demand

pages _____, filed with the letter of _____

 the sequence listing part of the description:

pages _____, as originally filed

pages _____, filed with the demand

pages _____, filed with the letter of _____

2. With regard to the **language**, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language: _____ which is:

 the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)). the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)). the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).3. With regard to any **nucleotide and/or amino acid sequence** disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing: contained in the international application in written form. filed together with the international application in computer readable form. furnished subsequently to this Authority in written form. furnished subsequently to this Authority in computer readable form. The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished. The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.4. The amendments have resulted in the cancellation of: the description, pages _____ the claims, Nos. _____ the drawings, sheets/fig. _____5. This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).**

* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

** Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP99/07367

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims	5-9,11	YES
	Claims	1-4,10	NO
Inventive step (IS)	Claims	5-9	YES
	Claims	1-4,11	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-11	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

• Claims 1-4 and 10

Document 1 (JP, 6-279693, A), document 2 (JP, 5-222284, A), document 3 (JP, 5-125273, A) and document 4 (EP, 520426, A) cited respectively in the ISR describe, respectively, a curable resin composition containing a polyether oligomer together with a reinforcing filler, in which reactive silicon groups with the same structure as that of the present application are introduced at a predetermined rate at the ends of the molecular chains of the polyether oligomer. The subject matters of claims 1-4 and 10 are not substantially different from the inventions described in documents 1-4. Therefore, the subject matters of claims 1-4 and 10 do not appear to be novel.

• Claim 11

The claim states that, for example, a sealant is used for the curable resin compositions in the inventions described in documents 1-4, while document 5 (JP, 62-238110, A), publicly known before the filing date of the present application and cited in the ISR, describes a direct glazing method using a sealant. A person skilled in the art could easily have conceived the idea of applying the curable resin compositions in the inventions described in documents 1-4 to the publicly-known method. Therefore, the subject matter of claim 11 does not appear to involve an inventive step.

• Claims 5-9

The curable resin composition described in the subject matters of claims 5-9 is neither described in any of the documents cited in the ISR nor obvious to a person skilled in the art.

特許協力条

E P

U S

P C T

国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)
[P C T 1 8条、P C T 規則43、44]

出願人又は代理人 の書類記号	T 5 2 2, MS-147	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(P C T / I S A / 2 2 0) 及び下記5を参照すること。	
国際出願番号	P C T / J P 9 9 / 0 7 3 6 7	国際出願日 (日.月.年)	2 8. 1 2. 9 9
出願人(氏名又は名称)		優先日 (日.月.年)	
		0 5. 0 1. 9 9	
鐘淵化学工業株式会社			

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条 (P C T 1 8条) の規定に従い出願人に送付する。
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 3 ページである。

この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。
 この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。
 この国際出願に含まれる書面による配列表

この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記録した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. 請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。

3. 発明の單一性が欠如している(第II欄参照)。

4. 発明の名称は 出願人が提出したものを承認する。

次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は 出願人が提出したものを承認する。

第III欄に示されているように、法施行規則第47条 (P C T 規則38.2(b)) の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、

第 図とする。 出願人が示したとおりである。

なし

出願人は図を示さなかった。

本図は発明の特徴を一層よく表している。

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl' C08L71/02, C08G65/336

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl' C08L1/00-101/16, C08G65/00-65/48

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2000年
日本国登録実用新案公報	1994-2000年
日本国実用新案登録公報	1996-2000年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	J P, 6-279693, A (旭硝子株式会社) 4. 10月. 19 94 (04. 10. 94) 特許請求の範囲、【0001】、及び、【0031】 (ファミリー なし)	1-4, 10 11
X Y	J P, 5-222284, A (旭硝子株式会社) 31. 8月. 19 93 (31. 08. 93) 特許請求の範囲、【0002】、【0011】、及び、【004 6】 (ファミリーなし)	1-4, 10 11

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 09. 02. 00	国際調査報告の発送日 22. 02. 00
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 吉澤 英一 電話番号 03-3581-1101 内線 3493 4 J 9543 

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	J P, 5-125273, A (旭硝子株式会社) 21. 5月. 1993 (21. 05. 93) 特許請求の範囲、【0002】、【0013】、及び、【0053】	1-4, 10 11
X Y	E P, 520426, A (KANEKA FUCHI KAGAKU KOGYO KK) 30. 12月. 1992 (30. 12. 92) 特許請求の範囲&U S, 5648427, A&J P, 5-1225, A&E S, 2088048, T2&D E, 69209570, T2	1-4, 10 11
Y	J P, 62-238110, A (日立化成工業株式会社) 19. 10月. 1987 (19. 10. 87) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	11
A	J P, 8-81564, A (旭硝子株式会社) 26. 3月. 1996 (26. 03. 96) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-11
A	J P, 1-188557, A (鐘淵化学工業株式会社) 27. 7月. 1989 (27. 07. 89) 特許請求の範囲&E P, 326862, A&U S, 4963626, A&D E, 68914304, T2&E S, 2056127, T2	1-11

特許協力条約

PCT

国際予備審査報告

21 JUN 2007

(法第12条、法施行規則第56条)
〔PCT36条及びPCT規則70〕

出願人又は代理人 の書類記号 T 5 2 2, MS-147	今後の手続きについては、国際予備審査報告の送付通知（様式PCT/IPEA/416）を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JP99/07367	国際出願日 (日.月.年) 28.12.99	優先日 (日.月.年) 05.01.99
国際特許分類 (IPC) Int.Cl ⁷ C08L71/02, C08G65/336		
出願人（氏名又は名称） 鐘淵化学工業株式会社		

1. 国際予備審査機関が作成したこの国際予備審査報告を法施行規則第57条（PCT36条）の規定に従い送付する。
2. この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で <u>3</u> ページからなる。
<input type="checkbox"/> この国際予備審査報告には、附属書類、つまり補正されて、この報告の基礎とされた及び／又はこの国際予備審査機関に対して訂正を含む明細書、請求の範囲及び／又は図面も添付されている。 (PCT規則70.16及びPCT実施細則第607号参照) この附属書類は、全部で <u> </u> ページである。
3. この国際予備審査報告は、次の内容を含む。
I <input checked="" type="checkbox"/> 国際予備審査報告の基礎 II <input type="checkbox"/> 優先権 III <input type="checkbox"/> 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成 IV <input type="checkbox"/> 発明の単一性の欠如 V <input checked="" type="checkbox"/> PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明 VI <input type="checkbox"/> ある種の引用文献 VII <input type="checkbox"/> 国際出願の不備 VIII <input type="checkbox"/> 国際出願に対する意見

国際予備審査の請求書を受理した日 27.03.00	国際予備審査報告を作成した日 07.07.00
名称及びあて先 日本国特許庁 (IPEA/JP) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 吉澤 英一 印 電話番号 03-3581-1101 内線 3493

I. 国際予備審査報告の基礎

1. この国際予備審査報告は下記の出願書類に基づいて作成された。(法第6条(PCT14条)の規定に基づく命令に応答するために提出された差し替え用紙は、この報告書において「出願時」とし、本報告書には添付しない。PCT規則70.16, 70.17)

 出願時の国際出願書類

明細書 第 _____ ページ、
明細書 第 _____ ページ、
明細書 第 _____ ページ、
出願時に提出されたもの
国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
付の書簡と共に提出されたもの

請求の範囲 第 _____ 項、
請求の範囲 第 _____ 項、
請求の範囲 第 _____ 項、
請求の範囲 第 _____ 項、
出願時に提出されたもの
PCT19条の規定に基づき補正されたもの
国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
付の書簡と共に提出されたもの

図面 第 _____ ページ/図、
図面 第 _____ ページ/図、
図面 第 _____ ページ/図、
出願時に提出されたもの
国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
付の書簡と共に提出されたもの

明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、
明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、
明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、
出願時に提出されたもの
国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
付の書簡と共に提出されたもの

2. 上記の出願書類の言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願の言語である。

上記の書類は、下記の言語である _____ 語である。

国際調査のために提出されたPCT規則23.1(b)にいう翻訳文の言語
 PCT規則48.3(b)にいう国際公開の言語
 国際予備審査のために提出されたPCT規則55.2または55.3にいう翻訳文の言語

3. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際予備審査報告を行った。

この国際出願に含まれる書面による配列表
 この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出された書面による配列表
 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった
 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記録した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

4. 補正により、下記の書類が削除された。

明細書 第 _____ ページ
 請求の範囲 第 _____ 項
 図面 図面の第 _____ ページ/図

5. この国際予備審査報告は、補充欄に示したように、補正が出願時における開示の範囲を越えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。(PCT規則70.2(c) この補正を含む差し替え用紙は上記1.における判断の際に考慮しなければならず、本報告に添付する。)

V. 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条（PCT35条(2)）に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

1. 見解

新規性 (N)	請求の範囲	5-9, 11	有
	請求の範囲	1-4, 10	無

進歩性 (I S)	請求の範囲	5-9	有
	請求の範囲	1-4, 10, 11	無

産業上の利用可能性 (I A)	請求の範囲	1-11	有
	請求の範囲		無

2. 文献及び説明 (PCT規則70.7)

・請求の範囲 1-4, 10

国際調査報告で示された文献1 (JP, 6-279693, A)、文献2 (JP, 5-222284, A)、文献3 (JP, 5-125273, A)、及び、文献4 (EP, 520426, A)には、本願と同様の構造を有する反応性ケイ素基を所定の導入率で分子鎖末端に存在させたポリエーテルオリゴマーと補強性フィラーなどを含有する硬化性樹脂組成物が記載されており、請求の範囲1-4, 10に記載された発明と上記文献1-4に記載された発明とは実質的に差異はなく、よって、請求の範囲1-4, 10に記載された発明は新規性を有しない。

・請求の範囲 11

また、上記文献1-4に記載された発明の硬化性組成物はシーリング材等に用いることが記載されており、かつ、本願出願前に公知である国際調査報告に列記された文献5 (JP, 62-238110, A)にはシーリング材を用いたダイレクトグレージング方法が記載されている以上、上記文献1-4に記載された発明の硬化性組成物を当該公知の方法に適用することは、当業者が容易になし得るものと認められるから、請求の範囲11に記載された発明は進歩性を有しない。

・請求の範囲 5-9

請求の範囲5-9に記載された発明の硬化性樹脂組成物については、国際調査報告に列記されたいずれの文献にも記載されておらず、また、当業者にとって自明なものでもない。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/07367

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08L71/02, C08G65/336

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08L1/00-101/16, C08G65/00-65/48Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2000Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 6-279693, A (Asahi Glass Co., Ltd.), 04 October, 1994 (04.10.94), Claims; Par. Nos. [0001], [0031] (Family: none)	1-4, 10 11
Y	JP, 5-222284, A (Asahi Glass Co., Ltd.), 31 August, 1993 (31.08.93), Claims; Par. Nos. [0002], [0011], [0046] (Family: none)	1-4, 10 11
X	JP, 5-125273, A (Asahi Glass Co., Ltd.), 21 May, 1993 (21.05.93), Claims; Par. Nos. [0002], [0013], [0053]	1-4, 10 11
Y	EP, 520426, A (KANEGAFUCHI KAGAKU KOGYO KK), 30 December, 1992 (30.12.92), Claims & US, 5648427, A & JP, 5-1225, A & ES, 2088048, T2 & DE, 69209570, T2	1-4, 10 11
	JP, 62-238110, A (Hitachi Chemical Co., Ltd.),	

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
09 February, 2000 (09.02.00)Date of mailing of the international search report
22 February, 2000 (22.02.00)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/07367

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	19 October, 1987 (19.10.87), Claims (Family: none)	11
A	JP, 8-81564, A (Asahi Glass Co., Ltd.), 26 March, 1996 (26.03.96), Claims (Family: none)	1-11
A	JP, 1-188557, A (Kanegafuchi Chem. Ind. Co., Ltd.), 27 July, 1989 (27.07.89), Claims & EP, 326862, A & US, 4963626, A & DE, 68914304, T2 & ES, 2056127, T2	1-11

PCT

国際事務局
特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類7 C08L 71/02, C08G 65/336		A1	(11) 国際公開番号 (43) 国際公開日	WO00/40654 2000年7月13日(13.07.00)
(21) 国際出願番号	PCT/JP99/07367		(74) 代理人	
(22) 国際出願日	1999年12月28日(28.12.99)		安富康男, 外(YASUTOMI, Yasuo et al.)	
(30) 優先権データ 特願平11/645	1999年1月5日(05.01.99)	JP	〒532-0011 大阪府大阪市淀川区西中島5丁目14番22号 リクルート新大阪ビル4F Osaka, (JP)	
(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 鐘淵化学工業株式会社(KANEKA CORPORATION)[JP/JP] 〒530-8288 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号 Osaka, (JP)			(81) 指定国	CA, JP, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)
(72) 発明者 ; および				
(75) 発明者／出願人 (米国についてのみ) 伊藤裕史(ITO, Hiroshi)[JP/JP] 〒676-0026 兵庫県高砂市高砂町沖浜町3-4-13 Hyogo, (JP)			添付公開書類	国際調査報告書
尾高英年(ODAKA, Hidetoshi)[JP/JP] 〒676-0026 兵庫県高砂市高砂町沖浜町4-10-36 Hyogo, (JP)				
城野秀治(JYONO, Hideharu)[JP/JP] 〒655-0872 兵庫県神戸市垂水区塩屋町6丁目31-17 Hyogo, (JP)				
岩切 浩(IWAKIRI, Hiroshi)[JP/JP] 〒651-2277 兵庫県神戸市西区美賀多台2丁目9-4 Hyogo, (JP)				
川久保文夫(KAWAKUBO, Fumio)[JP/JP] 〒654-0151 兵庫県神戸市須磨区北落合5丁目21-17 Hyogo, (JP)				

(54)Title: CURABLE RESIN COMPOSITION

(54)発明の名称 硬化性樹脂組成物

(57) Abstract

A novel curable composition having sufficient mechanical strength, bonding strength, rubber elasticity, and workability; and a method of direct glazing with this composition. The curable resin composition comprises: (I) a polyether oligomer which contains reactive silicon groups and in which each silicon group is present at an end of the molecular chain and the proportion of the molecular chain ends having the reactive silicon groups is 85 % or more as determined by ¹H-NMR spectrometry; and (II) a reinforcing filler. The direct glazing method comprises using the curable resin composition as a sealing material to directly fix a glass member to a vehicle.

BEST AVAILABLE COPY

BEST AVAILABLE COPY

充分な機械強度、接着強度、ゴム弾性及び作業性を有する新規な硬化性組成物、並びに、この組成物を用いたダイレクトグレージング方法を提供する。

(I) 反応性ケイ素基が分子鎖末端にのみ存在し、分子鎖末端への反応性ケイ素基の導入率が¹H-NMR分析により85%以上である反応性ケイ素基含有ポリエーテルオリゴマー及び(I I) 補強性フィラーを含有する硬化性樹脂組成物。シーリング材として上記硬化性樹脂組成物を用いる、車両に直接ガラス部材を取り付けるダイレクトグレージング方法。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AG	アンティグア・バーブーダ	DZ	アルジェリア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AL	アルバニア	EE	エストニア	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LK	スリ・ランカ	SG	シンガポール
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AU	オーストラリア	FR	フランス	LS	レソト	SK	スロヴァキア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英國	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LV	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BE	ベルギー	GE	グルジア	MA	モロッコ	TD	チャード
BF	ブルキナ・ファン	GH	ガーナ	MC	モナコ	TG	トーゴー
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MD	モルドバ	TJ	タジキスタン
BJ	ベナン	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BR	ブラジル	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR	トルコ
BY	ベラルーシ	GW	ギニア・ビサオ		共和国	TT	トリニダッド・トバゴ
CA	カナダ	HR	クロアチア	ML	マリ	TZ	タンザニア
CF	中央アフリカ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
CG	コンゴー	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
CH	スイス	IE	アイルランド	MW	マラウイ	US	米国
CI	コートジボアール	IL	イスラエル	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CM	カメルーン	IN	インド	MZ	モザンビーク	VN	ベトナム
CN	中国	IS	イスランド	NE	ニジェール	YU	ユーゴースラヴィア
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NL	オランダ	ZA	南アフリカ共和国
CU	キューバ	JP	日本	NO	ノルウェー	ZW	ジンバブエ
CY	キプロス	KE	ケニア	NZ	ニュー・ジーランド		
CZ	チェコ	KG	キルギスタン	PL	ポーランド		
DE	ドイツ	KP	北朝鮮	PT	ポルトガル		

明細書
硬化性樹脂組成物

技術分野

5 本発明は、補強性フィラーを含む新規なシーリング材組成物及びこの組成物を用いたダイレクトグレージング工法による車両へのガラス部材の取り付け方法に関する。

背景技術

10 自動車のフロントガラスやリアガラスなど車両の開閉しない窓ガラスは、ダイレクトグレージング (Direct Glazing) と呼ばれる方法で自動車本体に取り付けられることが多い。ダイレクトグレージングとは高い接着強度を有するシーリング材（接着剤ともいえる）を用いてガラスを直接自動車本体に取り付ける方法である。

15 車両用ダイレクトグレージングに用いるシーリング材は、以下に示すような性質が要求される：

(1) シーリング材自体が破損しないようにそれ自身、高い機械強度を有すること、具体的には 3 MPa 以上の破断強度を有すること；

20 (2) ガラスとシーリング材との間又は本体とシーリング材との間の接着強度が高いこと；

(3) ある程度の硬さを持ちかつ振動や衝撃がガラスに伝わらないようにシーリング材がゴム弾性を有すること、具体的には 1 MPa 以上の 100% 伸長時モジュラス及び 200% 以上の破断時伸びがあるゴム弾性体であること；

25 (4) 作業を早めるためガラスを本体に取り付けた後、シーリング材が速やかに硬化すること、具体的には室温で空気中に放置後 10 ~ 55 分程度で表面硬化すること；

(5) 施工後の早期物性発現のためにシーリング材の深部硬化性が速いこと、具体的には 1 日後に表面から 4 mm 以上硬化すること。

現在、ダイレクトグレージングに用いるシーリング材としては、湿分硬化性の

ウレタンシーリング材が用いられているが、これに代わりうるシーリング材はまだ実用化されていない。

ウレタンシーリング材以外では、架橋性シリル基含有オキシアルキレン重合体、カーボンブラック、及び、架橋性基を有しないオキシアルキレン重合体を含有する硬化性樹脂組成物が開示されている（WO 97/13820）が、架橋性シリル基含有オキシアルキレン重合体のシリル基導入率や、接着強度については言及されていない。

発明の要約

10 本発明の目的は、ウレタンシーリング材に代わる新規なシーリング材の提供及びこれを用いたダイレクトグレージング方法を提供することにある。すなわち本発明の目的は、充分な機械強度、接着強度、ゴム弾性及び作業性を有する新規な硬化性樹脂組成物及びこの組成物を用いたダイレクトグレージング方法を提供することにある。

15 すなわち本発明の第1は、（I）反応性ケイ素基が分子鎖末端にのみ存在し、分子鎖末端への反応性ケイ素基の導入率が¹H-NMR分析により85%以上である反応性ケイ素基含有ポリエーテルオリゴマー、及び（II）補強性フィラーを含有する硬化性樹脂組成物である。

本発明の第2は、シーリング材を用いて車両に直接ガラス部材を取り付けるダイレクトグレージング方法であって、上記シーリング材として上記硬化性樹脂組成物を用いることからなるダイレクトグレージング方法に関する。

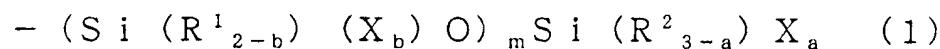
以下に本発明を詳述する。

発明の詳細な開示

25 本発明の硬化性樹脂組成物に使用される反応性ケイ素基含有ポリエーテルオリゴマー（I）は、反応性ケイ素基が分子鎖末端にのみ存在し、分子鎖末端への反応性ケイ素基の導入率が¹H-NMR分析により85%以上であることが必要である。

本発明でいう反応性ケイ素基とは、相互間の縮合反応によりシロキサン結合を

形成して架橋しうる基であり、特に限定されるものではないが、好ましいものとしては下記一般式（1）で表されるものが挙げられる。



（式中、 R^1 及び R^2 は、同一又は異なって、炭素数1から20のアルキル基、

5 炭素数6から20のアリール基、炭素数7から20のアラルキル基、又は、 $(R')3SiO$ で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、 R^1 又は R^2 が二個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なっていてもよい。ここで R' は炭素数1から20の一価の炭化水素基であり、3個の R' は同一であってもよく、異なっていてもよい。Xは、水酸基又は加水分解性基を示し、Xが二個以上存在する時、それらは同一であってもよく、異なっていてもよい。aは0、1、10 2又は3を示し、bは0、1又は2を示す。また、m個存在する $- Si(R^1_{2-b}) (X_b) O$ 基におけるbについて、それらは同一であってもよく、異なっていてもよい。mは0から19の整数を示す。但し、 $a + \sum b \geq 1$ を満足するものとする）。

15 上記一般式（1）における R^1 及び R^2 の具体例としては、例えば、メチル基、エチル基等のアルキル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、フェニル基等のアリール基、ベンジル基等のアラルキル基、 R' がメチル基やフェニル基等である $(R')3SiO$ で示されるトリオルガノシロキシ基などが挙げられる。 R^1 、 R^2 及び R' としてはメチル基が特に好ましい。

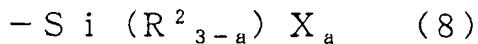
20 上記Xのうちの加水分解性基としては特に限定されず、従来公知の加水分解性基であれば良い。具体的には例えば、水素原子、ハロゲン原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミノ基、アミド基、酸アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基、アルケニルオキシ基等が挙げられる。これらの内では、加水分解性が穏やかで取扱やすいという点で、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基等のアルコキシ基が好ましい。

この水酸基や加水分解性基は1個のケイ素原子に1～3個結合することができるが、 $(a + \sum b)$ すなわち1個の反応性ケイ素基に含まれる水酸基及び加水分解性基の合計数は、1から5であるのが好ましい。水酸基や加水分解性基が反応性ケイ素基中に2個以上存在する場合には、それらは同一であっても良く、異な

ついていてもよい。

反応性ケイ素基中のケイ素原子の数は1個でもよく2個以上でもよいが、シロキサン結合等によりケイ素原子の連結された反応性ケイ素基の場合には20個程度でもよい。

5 なお、反応性ケイ素基のうち、下記一般式(8)で表されるものが、入手が容易であるため好ましい。



(式中、R²、X及びaは、上記と同じ。)

このような反応性ケイ素基の導入率を測定するには種々の方法が考えられるが、
10 本発明においては、反応性ケイ素基含有ポリエーテルオリゴマー(I)の¹H-NMR分析により行う。すなわち反応性ケイ素基の導入率は、¹H-NMRにより反応性ケイ素基の導入された末端と導入されていない末端の比率を算出し、全分子鎖末端に対する反応性ケイ素基の導入された末端の割合として定義できる。

本発明で使用される反応性ケイ素基含有ポリエーテルオリゴマー(I)において、分子鎖末端への反応性ケイ素基の導入率は¹H-NMR分析により85%以上であるが、より優れた物性発現のためには90%以上であることが好ましい。

分子鎖末端への反応性ケイ素基の導入率が¹H-NMR分析により85%以上である反応性ケイ素基含有ポリエーテルオリゴマーを含有する硬化性樹脂組成物は、シーリング材として充分な物性(破断強度、破断時伸び、硬化速度など)を有す
20 ると共に、非常に優れた接着強度を発揮する。上記導入率が85%未満では、本発明の効果(なかでも、優れた接着強度)を達成することができない。従来はこのような反応性ケイ素基の導入率と各種物性、特に接着強度との関係は知られておらず、今回、本発明者らにより初めて明らかになったことである。本発明はこのような事実を基礎とするものである。

25 反応性ケイ素基含有ポリエーテルオリゴマー(I)の主鎖構造としては、-R-O-で示される構造を繰り返し単位とする構造であればよく、このとき、Rは水素、酸素及び窒素からなる群より選択される1種以上を構成原子として含有する炭素数1から20の2価の有機基であればよい。また、繰り返し単位の全てが同一である単独重合体であっても良く、2つ以上の種類の繰り返し単位を含む共

重合体であっても良い。さらに主鎖中に分岐構造を有していても良い。

このような反応性ケイ素基含有ポリエーテルオリゴマー（I）の主鎖構造は、2価アルコール若しくは多価アルコール又は水酸基を有する各種のオリゴマーを開始剤として、種々の触媒の存在下で、2個から12個の炭素原子を有する置換又は非置換エポキシ化合物を開環重合させることによって製造できるものである。

上記エポキシ化合物としては特に限定されず、例えば、アルキレンオキサイド類、具体的には、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、 α -ブチレンオキサイド、 β -ブチレンオキサイド、ヘキセンオキサイド、シクロヘキセンオキサイド、スチレンオキサイド、 α -メチルスチレンオキシド；アルキル、アリル又はアリールグリシジルエーテル類、具体的には、メチルグリシジルエーテル、エチルグリシジルエーテル、イソプロピルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル等が挙げられる。なかでも、アルキレンオキサイド類が好ましい。特に、反応性ケイ素基含有ポリエーテルオリゴマー（I）の主鎖は、主にポリプロピレンオキサイドから形成されたものが好ましい。ここで「主にポリプロピレンオキサイドから形成された」とは、主鎖構造の全繰り返し単位中、50%以上、好ましくは70%以上、特に好ましくは90%以上の繰り返し単位をポリプロピレンオキサイドが占めるようなことをいう。

また、上記開始剤としては特に限定されず、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ヘキサメチレングリコール、メタリルアルコール、水素化ビスフェノールA、ネオペンチルグリコール、ポリブタジエンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリプロピレントリオール、ポリプロピレンテトラオール、ジプロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールメタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等が挙げられる。

上記開環重合の触媒としては、KOH、NaOH等のアルカリ触媒、トリフルオロボラン-エーテラート等の酸性触媒、アルミニオポルフィリン金属錯体やシアノ化コバルト亜鉛-グライム錯体触媒等の複合金属シアノ化物錯体触媒等の既に公知のものが用いられる。特に副反応が少ない複合金属シアノ化物錯体触媒の使

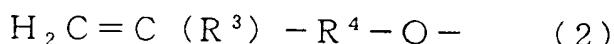
用が好ましいが、それ以外のものであってもよい。

反応性ケイ素基含有ポリエーテルオリゴマー（I）は、複合金属シアン化物錯体触媒の存在下にアルキレンオキサイドを開環付加重合して得られるポリエーテルオリゴマーから誘導されるものが特に好ましい。

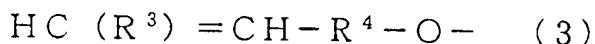
5 反応性ケイ素基含有ポリエーテルオリゴマー（I）は数平均分子量が 10,000 以上のものが好ましい。

このような反応性ケイ素基含有ポリエーテルオリゴマー（I）は、例えば、

(a) 一般式（2）：



10 (式中、 R^3 は、炭素数 10 以下の炭化水素基を表し、 R^4 は、水素、酸素及び窒素からなる群より選択される 1 種以上を構成原子として含有する炭素数 1 から 20 の 2 倍の有機基を表す。)、又は、一般式（3）：



(式中、 R^3 及び R^4 は上記と同じ。) で示される不飽和基を、1 分子中に少なくとも 1 個含有し、主鎖がポリエーテルからなるポリエーテルオリゴマーと、

15 (b) 反応性ケイ素基含有化合物とを、

(c) V I I I 族遷移金属触媒の存在下で反応させることにより得ることができる。

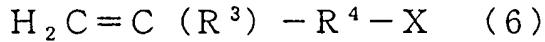
上記一般式（2）又は（3）において、 R^3 としては例えば直鎖アルキル基、20 例えばメチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、分岐アルキル基、例えばイソプロピル、イソブチル、イソペンチル、イソヘキシルや、アリール基、例えばフェニル基等を示すことができ、1 種類のみであっても、複数の種類の混合物であっても良い。さらに反応性の点からは、 CH_3- 、 CH_3CH_2- が好ましく、 CH_3- が特に好ましい。

25 また、 R^4 は、水素、酸素及び窒素からなる群より選択される 1 種以上を構成原子として含有する炭素数 1 から 20 の 2 倍の有機基であるが、例えば $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_4-$ 、 $-\text{C}_3\text{H}_6-$ 、 $-\text{C}_4\text{H}_8-$ 、 $-\text{C}_5\text{H}_{10}-$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_4-$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_{12}-$ 、 $-\text{C}_7\text{H}_{14}$ 、 $-\text{C}_8\text{H}_{16}-$ 、 C_9H_{18} 、 $-\text{C}_{10}\text{H}_{20}-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}$

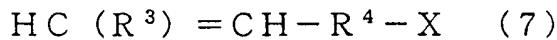
$\text{H}_2\text{C}_2\text{H}_4 - \text{CH}(\text{CH}_3) -$ 、 $-\text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_4 -$ 、 $-\text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH}_2 -$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_4 - \text{C}_6\text{H}_4 -$ 等の基が例示される。合成が容易である点で $-\text{CH}_2 -$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_4 -$ 、 $-\text{CH}_2 - \text{CH}(\text{CH}_3) -$ が好ましく、さらに、原料入手の容易さから、 $-\text{CH}_2 -$ が特に好ましい。

5 上記一般式(2)又は(3)で表される不飽和基の具体的な構造としては、 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3) - \text{CH}_2 - \text{O} -$ 、 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_3) - \text{CH}_2 - \text{O} -$ 、
 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)) - \text{CH}_2 - \text{O} -$ 、 $\text{HC}(\text{CH}_3) = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{O} -$ などが挙げられ、特に反応性の点から、 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3) - \text{CH}_2 - \text{O} -$ 、 $\text{HC}(\text{CH}_3) = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{O} -$ が好ましい。さらに原料入手及び合
 10 成の容易さから、 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3) - \text{CH}_2 - \text{O} -$ が特に好ましい。

上述した開環付加重合を行い得られた水酸基末端ポリエーテルオリゴマーに不飽和基を導入して(a)成分を製造する方法としては、公知の方法を用いればよく、たとえば水酸基末端ポリエーテルオリゴマーに不飽和結合を有する化合物を反応させて、エーテル結合、エステル結合、ウレタン結合、カーボネート結合などにより結合させる方法などが挙げられる。例えばエーテル結合により不飽和基を導入する場合は、ポリエーテルオリゴマーの末端水酸基のメタルオキシ化により $-\text{OM}$ (MはNaまたはK)を生成した後、一般式(6)：



(式中、 R^3 は、炭素数10以下の炭化水素基を表し、 R^4 は、水素、酸素及び窒素からなる群より選択される1種以上を構成原子として含有する炭素数1から20の2価の有機基を表し、Xはハロゲンを表す)、又は、一般式(7)：



(式中、 R^3 は、炭素数10以下の炭化水素基を表し、 R^4 は、水素、酸素及び窒素からなる群より選択される1種以上を構成原子として含有する炭素数1から20の2価の有機基を表し、Xはハロゲンを表す)で示される有機ハロゲン化合物と反応させて末端に不飽和基を有するポリエーテルを製造する方法が挙げられる。

(a)成分のポリエーテルオリゴマーの分子量には特に制限はないが、数平均分子量が1,000から100,000であることが好ましい。数平均分子量が

1,000未満では得られる反応性ケイ素基含有ポリエーテルオリゴマー(I)の硬化物が脆くなり、100,000を越えると官能基濃度が低くなりすぎ、硬化速度が低下する、またポリマーの粘度が高くなりすぎ、取扱いが困難となるため好ましくない。さらに数平均分子量が10,000~50,000であること5が機械物性発現上特に好ましい。

ここでのポリエーテルオリゴマーの数平均分子量とは、JISK1557の水酸基価の測定方法と、JISK0070のよう素価の測定方法の原理に基づいた滴定分析により、直接的に末端基濃度を測定し、ポリエーテルオリゴマーの構造を考慮して求めた数平均分子量と定義している。また、数平均分子量の相対測定10法として一般的なGPC測定により求めたポリスチレン換算分子量と上記末端基分子量の検量線を作成し、GPC分子量を末端基分子量に換算して求めることも可能である。

反応性ケイ素基含有ポリエーテルオリゴマー(I)の製造に用いられる反応性ケイ素基含有化合物(b)とは、上記水酸基や加水分解性基と結合したケイ素基15を分子内に1個以上有し、かつ1個以上のSi-H基を分子内に有している化合物であればよい。代表的なものを示すと、例えば下記一般式(9)で表される化合物が挙げられる。



(式中、R¹、R²、X、a、b及びmは、上記一般式(1)で記載した基と同20様のものである。)。

具体的には、トリクロルシラン、メチルジクロルシラン、ジメチルクロルシラン、フェニルジクロルシラン、トリメチルシロキシメチルクロルシラン、1,1,3,3-テトラメチル-1-ブロモジシロキサンの如きハロゲン化シラン類；トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、メチルジエトキシシラン、メチルジメトキシシラン、フェニルジメトキシシラン、トリメチルシロキシメチルメトキシラン、トリメチルシロキシジエトキシシランの如きアルコキシシラン類；メチルジアセトキシシラン、フェニルジアセトキシシラン、トリアセトキシシラン、トリメチルシロキシメチルアセトキシシラン、トリメチルシロキシジアセトキシランの如きアシロキシシラン類；ビス(ジメチルケトキシメート)メチルシラ

ン、ビス（シクロヘキシルケトキシメート）メチルシラン、ビス（ジエチルケトキシメート）トリメチルシロキシシラン、ビス（メチルエチルケトキシメート）メチルシラン、トリス（アセトキシメート）シランの如きケトキシメートシラン類；メチルイソプロペニルオキシシランの如きアルケニルオキシシラン類などが挙げられる。これらの内、特にアルコキシシラン類が好ましく、アルコキシ基の中でもメトキシ基が特に好ましい。

更に本発明においては、得られる末端シリル基中の加水分解性基Xを他の加水分解性基Yに変換することができる。特にX基がハロゲンである場合には、水分による硬化に際し刺激臭の強いハロゲン化水素を発生させて他の加水分解性基に変換することが好ましい。変換しうる加水分解性官能基としては、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミド基、酸アミド基、アミノオキシ基およびメルカプト基などが挙げられる。

ハロゲン官能基をこれら加水分解性官能基に変換する方法としては種々の方法が挙げられる。例えばアルコキシ基に変換する方法としては、①メタノール、エタノール、2-メトキシエタノール、sec-ブタノール、ter-ブタノールおよびフェノールなどの如きアルコール類およびフェノール類、②アルコール類およびフェノール類のナトリウム、カリウム、リチウムなどのアルコキシド類、③オルトギ酸メチル、オルトギ酸エチルなどの如きオルトギ酸エステル類、④エチレンオキシド、プロピレンオキシド、アリルグリシジルエーテルなどの如きエポキシ化合物類などをハロゲン官能基と反応させる方法が具体例に挙げられる。特に①と③を組み合わせたアルコール類およびフェノール類とオルトギ酸エステル類とからなる反応系、①と④を組み合わせたアルコール類およびフェノール類とエポキシ化合物類とからなる反応系を使用すれば容易に反応を行うことができ好ましい結果が得られる。同様にアシルオキシ基に変換する方法としては、①酢酸およびプロピオン酸の如きカルボン酸類、②無水酢酸のような酸無水物、③カルボン酸類のナトリウム塩、カリウム塩及びリチウム塩；等をハロゲン官能基と反応させる方法が具体的に挙げられる。同様にアミノオキシ基に変換する方法としては、①N, N-ジメチルヒドロキシルアミン、N, N-ジエチルヒドロキシルアミン、N, N-メチルフェニルヒドロキシルアミン及びN-ヒドロキシルピ

ロリジンのようなヒドロキシルアミン類、②ヒドロキシルアミン類のナトリウム塩、カリウム塩及びリチウム塩；等をハロゲン官能基と反応させる方法が具体的に挙げられる。同様にアミド基に変換する方法としては、①N, N-ジメチルアミン、N, N-ジエチルアミン、N-メチルフェニルアミン及びピロリジンの如き1級および2級アミン類、②1級及び2級アミン類のナトリウム塩、カリウム塩及びリチウム塩；等をハロゲン官能基と反応させる方法が具体的に挙げられる。同様に酸アミドに変換する方法としては、①アセトアミド、ホルムアミド及びプロピオンアミドの如き窒素原子上に少なくとも1個の水素原子を有する酸アミド類、②該酸アミド類のナトリウム塩、カリウム塩及びリチウム塩；等をハロゲン官能基と反応させる方法が具体的に挙げられる。アセトキシム、メチルエチルケトキシムの如きケトキシム類；N-オクチルメルカプタン、t-ブチルメルカプタンの如きメルカプタン類とオルトギ酸エステル類又はエポキシ化合物類とを組み合わせた反応系を使用すれば、それぞれケトキシメート基およびメルカプト基に一部変換させることができ、他の部分はオルトギ酸エステル又はエポキシ化合物から誘導されるアルコキシル基に変換させることができる。上述した如くハロゲン官能基の場合だけ、他の加水分解性官能基に変換するのではなく、種々の加水分解性官能基を別の加水分解性官能基に変換し使用することも可能である。

反応性ケイ素基含有ポリエーテルオリゴマー(I)の製造に用いられるVII族遷移金属触媒(c)としては、白金、ロジウム、コバルト、パラジウム、及びニッケル等のVII族遷移金属元素から選ばれた金属錯体触媒等が有効に使用される。例えば、 $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ 、白金-ビニルシロキサン錯体、白金-オレフィン錯体、Ptメタル、 $RhCl(PPh_3)_3$ 、 $RhCl_3$ 、 Rh/Al_2O_3 、 $RuCl_3$ 、 $IrCl_3$ 、 $FeCl_3$ 、 $AlCl_3$ 、 $PdCl_2 \cdot 2H_2O$ 、 $NiCl_2$ 、 $TiCl_4$ 等のような化合物が使用できるが、ヒドロシリル化の反応性の点から、白金-ビニルシロキサン錯体、白金-オレフィン錯体のいずれかであることが特に好ましい。ここでいう白金-ビニルシロキサン錯体とは、白金原子に対し、配位子として分子内にビニル基を有する、シロキサン、ポリシロキサン、環状シロキサンが配位している化合物の総称であり、上記配位子の具体例としては、1, 1, 3, 3-テトラメチル1, 3-ジビニルジシロキサン、

1, 3, 5, 7-テトラメチル-1, 3, 5, 7-テトラビニルシクロテトラシロキサン等が挙げられる。白金-オレフィン錯体のオレフィン配位子の具体例としては1, 5-ヘキサジエン、1, 7-オクタジエン、1, 9-デカジエン、1, 11-ドデカジエン、1, 5-シクロオクタジエン等が挙げられる。上記配位子の中でも1, 9-デカジエンが特に好ましい。

なお白金-ビニルシロキサン錯体、白金-オレフィン錯体については特公平8-9006号公報に開示されている。

触媒使用量としては特に制限は無いが、通常、アルケニル基1モルに対して白金触媒を 10^{-1} から 10^{-8} モル使用することが好ましく、更に好ましくは 10^{-3} から 10^{-6} モルの範囲で使用することができる。触媒の量が少ない場合はヒドロシリル化反応が十分に進行しない可能性がある。また、触媒量が多すぎると触媒消費によるコストの負担が増えたり、製品への残留触媒が増えるなどの問題がある。

反応性ケイ素基含有ポリエーテルオリゴマー(I)の製造におけるヒドロシリル化反応は、通常 $10 \sim 150^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $20 \sim 120^{\circ}\text{C}$ 、さらに好ましくは $40 \sim 100^{\circ}\text{C}$ の範囲とするのが好適である。

本発明におけるヒドロシリル化反応は無溶媒系でも、溶媒存在下でも行うことができる。ヒドロシリル化反応の溶媒としては、通常、炭化水素、ハロゲン化炭化水素、エーテル類、エステル類を用いることができるが、ヘプタン、ヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレンを用いることが好ましい。また、特に高分子化合物のヒドロシリル化を行う場合においては、液状化や粘度低下のために溶媒を用いる方法が好ましい。高分子化合物の製品化工程において加えられる可塑剤を反応溶媒とすることもできる。

ヒドロシリル化反応の反応促進という点では、酸素の使用による触媒の再活性化(特開平8-283339号公報)や硫黄添加を行うのが好ましい。硫黄の添加は高価な白金触媒の增量などに伴うコストアップや残留触媒の除去などの問題を起こさず製造時間の短縮を可能とし、製造コスト削減、さらには生産性のアップに寄与する。

硫黄化合物としては硫黄単体、チオール、スルフィド、スルホキシド、スルホ

ン、チオケトン等が挙げられ、特に硫黄が好ましいがこれに限定されるものではない。液相反応系に硫黄化合物を添加するには、例えば反応液や溶媒の一部にあらかじめ硫黄化合物を溶解混合してから全体に一様に分散することができる。例えばトルエン、ヘキサン、キシレンなどの有機溶媒に硫黄化合物を溶解してから添加することができる。

硫黄化合物の添加量については、例えばその量が金属触媒モル数を基準として 0. 1 ~ 10 倍量、もしくはアルケニル基のモル数を基準として 10^{-3} から 10^{-6} 倍量、あるいは反応液全体重量を基準として 0. 001 ~ 10 ppm であるような範囲で設定することができる。添加量が少ないと本発明の効果が十分に 10 達成されない場合がある。硫黄化合物の量が多すぎる場合には触媒活性を低下させたり、反応を阻害するような問題が起こる場合もあり、添加量を適切に選定することが好ましい。

本発明におけるヒドロシリル化反応において、ヒドロシリル化反応を行う際の反応器気相部は、窒素やヘリウムなどの不活性ガスのみからなってもよいし、酸素等が存在してもよい。ヒドロシリル化反応を行う際には、可燃性物質取扱いの 15 安全性の観点から、反応器気相部は窒素やヘリウムなどの不活性ガスの存在下で実施することができる。しかしながら、反応器気相部に窒素やヘリウムなどの不活性ガスを存在させて行った場合には、ヒドロシリル化の反応系条件によっては反応速度が低下する場合もある。

20 反応性ケイ素基含有ポリエーテルオリゴマー (I) の製造におけるヒドロシリル化反応では、反応器気相部の酸素濃度を爆発性混合組成を回避する値に設定することにより、酸素存在下で安全にヒドロシリル化反応を促進することができる。反応器気相部の酸素濃度は、例えば 0. 5 ~ 10 % とすることができる。

さらにヒドロシリル化反応においてポリエーテルオリゴマー、反応溶媒、系中の可塑剤等が酸素により酸化されることを抑制するために、酸化防止剤の存在下でヒドロシリル化反応を行うことができる。酸化防止剤としては、ラジカル連鎖禁止剤の機能を有するフェノール系酸化防止剤、例えば 2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、2, 6-ジ-tert-ブチルフェノール、2, 4-ジメチル-6-tert-ブチルフェノール、2, 2-メチレンビス(4-メ

チル-6-tert-ブチルフェノール)、4,4-ブチリデンビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4,4-チオビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、テトラキス{メチレン-3(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート}メタン、1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタンなどを用いることができる。同様のラジカル連鎖禁止剤としてアミン系酸化防止剤、例えばフェニル- β -ナフチルアミン、 α -ナフチルアミン、N,N-ジ-sec-ブチル-p-フェニレンジアミン、フェノチアジン、N,N-ジフェニル-p-フェニレンジアミンなどを用いることもできるがこれらに限定されるものではない。

上記(I)成分に用いる反応性ケイ素基含有ポリエーテルオリゴマーは単独で使用してもよいし、2種以上併用してもよい。

さらに(I)成分として反応性ケイ素基を有するポリエーテルオリゴマーの変性体を用いることもできる。代表的な変性体としては反応性ケイ素基を有するポリエーテルオリゴマー存在下に下記一般式(10)で表される炭素数1~8のアルキル基を有するアクリル酸エステルモノマー及び/又はメタクリル酸エステルモノマーと下記一般式(11)で表される炭素数10以上のアルキル基を有するアクリル酸エステルモノマー及び/又はメタクリル酸アルキルエステルモノマーの混合物を重合して得られる変性体である。この変性体を用いると硬化性樹脂組成物の硬化物の耐候性が改善される。



(式中、R⁵は、水素原子またはメチル基を表し、R⁶は、炭素数1から8のアルキル基を示す)



(式中、R⁵は、上記に同じ。R⁶は、炭素数10以上のアルキル基を示す)

上記一般式(10)のR⁶としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、t-ブチル基、2-エチルヘキシル基などの炭素数1~8、好ましくは1~4、さらに好ましくは1~2のアルキル基を挙げることができる。なお一般式(10)で表されるモノマーは1種類でもよく、2種以上用いてもよい。

上記一般式（11）のR⁷としては、たとえばラウリル基、トリデシル基、セチル基、ステアリル基、ビフェニル基などの炭素数10以上、通常は10～30、好ましくは10～20の長鎖アルキル基が挙げられる。なお一般式（11）で示されるモノマーは1種類でもよく、2種以上用いてもよい。

5 式（10）のモノマーと式（11）のモノマーの混合比は、重量比で95：5～40：60が好ましく、90：10～60：40がさらに好ましい。

この重合には式（10）及び式（11）以外のモノマーを併用してもよく、そのようなモノマーとしては、たとえばアクリル酸、メタクリル酸などのアクリル酸やアクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-10 メチロールメタクリルアミドなどのアミド基、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレートなどのエポキシ基、ジエチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、アミノエチルビニルエーテルなどのアミノ基を含むモノマーやアクリロニトリル、スチレン、α-メチルスチレン、アルキルビニルエーテル、塩化ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、エチレンなどのモノマーが挙げられる。この場合、重合した式（10）及び式（11）のモノマーの合計が重合したモノマー全体の50重量%以上、特に70重量%以上であることが好ましい。

20 このようにして合成された反応性ケイ素基含有ポリエーテルオリゴマー（I）は硬化触媒の存在下で、大気中の水分により常温で硬化し、金属、ガラスなどに密着性の良い塗膜を与え、建造物、航空機、自動車等の被膜組成物、密封組成物、塗料組成物、接着剤組成物として有用である。硬化触媒としては、従来公知のシラノール縮合触媒を使用することができる。これらの触媒は単独で使用してもよく、2種以上併用してもよい。

25 本発明の（II）成分である補強性フィラーは、一般にゴムの補強性フィラーとして知られているものであり、公知のものが使用できる。（II）成分は硬化物の力学物性を改善し、弾性率（モジュラス）及び破断強度を大きくするものであり、強度が必要である自動車ガラス用シール材への適用には必須である。

（II）成分の具体例としては、チャンネルブラック、ファーネスブラック、サーマルブラック、ランプブラック、アセチレンブラック等のカーボンブラック、

溶融シリカ、沈降性シリカ等のシリカ、炭酸カルシウムなどが挙げられる。上記の（II）成分は単独で用いてもよく、複数種を組み合わせてもよい。

（II）成分の使用量は（I）成分のポリエーテルオリゴマー100重量部に対して0.1～500部、さらには10～200部の範囲が好ましい。0.1部未満の場合、効果が出にくく、500部を超えると作業性及び硬化物の力学特性への悪影響が出る場合があり好ましくない。

本発明の硬化性樹脂組成物は、必要に応じ種々の可塑剤、充填剤、溶剤やその他の添加剤などを添加することができる。

上記可塑剤の具体的な例としては、ジブチルフタレート、ジヘプチルフタレート、ジ（2-エチルヘキシル）フタレート、ブチルベンジルフタレート、ブチルフタリルブチルグリコレート等のフタル酸エステル類やジオクチルアジペート、ジオクチルセバケート等の非芳香族2塩基酸エステル類やトリクレジルホスフェート、トリブチルホスフェート等のリン酸エステル等が挙げられ、比較的高分子量タイプの可塑剤としては、例えば2塩基酸と2価アルコールとのポリエステル類等のポリエステル系可塑剤やポリプロピレングリコールやその誘導体等のポリエーテル類やポリ- α -メチルスチレン、ポリスチレン等のポリスチレン類等が挙げられる。

特に組成物の貯蔵安定性、貯蔵後の硬化速度の低下を防ぐためポリエーテル類の使用が好ましい。

これら可塑剤は単独もしくは混合して使用できる。これらの可塑剤は反応性ケイ素基含有ポリエーテルオリゴマー（I）100重量部に対して20～400重量部程度使用する。

上記充填剤の具体例としては、例えば、木粉、クルミ殻粉、もみ殻粉、パルプ、木綿チップ、マイカ、グラファイト、けいそう土、白土、カオリン、クレー、タルク、無水ケイ酸、石英粉末、アルミニウム粉末、亜鉛粉末、アスベスト、ガラス纖維、炭素纖維、ガラスピーズ、炭酸マグネシウム、酸化チタン、アルミナ、ガラスバルーン、シラスバルーン、シリカバルーン、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化ケイ素等の無機充填剤や粉末ゴム、再生ゴム、熱可塑性あるいは熱硬化性樹脂の微粉末、ポリエチレン等の中空体等が有機充填剤としてあげられ

る。これらの充填剤は、単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。

補強性フィラー以外の充填剤の使用量は作業性の点から（I）成分のポリエーテルオリゴマー100重量部に対して3～300部程度が好ましく、10～150部程度が更に好ましい。

5 上記溶剤の具体例としては、トルエン、キシレン、n-ヘキサン、シクロヘキサン等の炭化水素類、酢酸エチル、酢酸ブチル等の酢酸エステル類、メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノール等のアルコール類、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、セロソルブアセテート等のエーテル類、メチルエチルケトン、アセト酢酸エチル、アセチルアセトン、ジアセトンアルコール、メチルイソブチルケトン、アセトン、シクロヘキサン、シクロオクタノン等のケトン類のごとき非反応性の溶剤が挙げられ、このような溶剤であれば特に限定はない。

10

上記その他の添加剤としては、例えば、水添ヒマシ油、有機ペントナイト、ステアリン酸カルシウム等のタレ防止剤、着色剤、紫外線吸収剤、光安定剤等の老化防止剤、接着付与剤等やカーボンブラックの加工助剤である高級脂肪酸塩または高級脂肪酸エステルが挙げられる。

15 （I）成分、（II）成分を含有する本発明の硬化性樹脂組成物の製造法は特に限定されず、例えば（I）成分、（II）成分を配合し、ミキサー、ロール又はニーダー等を用いて混練りする方法、溶剤を用いて各成分を溶解させ混合する等の通常の方法が採用されうる。またこの組成物は1液型あるいは2液型いずれの組成物とすることも可能である。

また車両にガラス部材を取り付ける方法としては公知のものを用いることができる。

20 例えば、自動車のフロントガラスやリアガラス等、車両の開閉しない窓ガラスは、高い接着強度を有するシーリング材（接着剤ともいえる）を用いてガラスを直接自動車本体に取り付ける方法であるダイレクトグレージング（Direct Glazing）と呼ばれる方法で自動車本体に取り付けられることが多い。

本発明で得られるシーリング材は以下のようないくつかの条件を達成できるものである。

（1）シーリング材自体が破損しないようにそれ自身、高い機械強度を有するこ

と、具体的には3 MPa以上 の破断強度を有すること；

(2) ガラスとシーリング材との間又は本体とシーリング材との間の接着強度が高いこと；

5 (3) ある程度の硬さを持ちかつ振動や衝撃がガラスに伝わらないようにシーリング材がゴム弾性を有すること、具体的には1 MPa以上の100%伸長時モジュラス及び200%以上の破断時伸びがあるゴム弾性体であること；

(4) 作業を早めるためガラスを本体に取り付けた後、シーリング材が速やかに硬化すること、具体的には室温で空气中に放置後10～45分程度で表面硬化すること；

10 (5) 施工後の早期物性発現のためにシーリング材の深部硬化性が速いこと、具体的には1日後に表面から4mm以上硬化すること。

発明を実施するための最良の形態

本発明をより一層明らかにするために、以下に具体的な実施例を挙げて説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

合成例

ポリプロピレングリコールを開始剤とし亜鉛ヘキサシアノコバルテートグライム錯体触媒にてプロピレンオキサイドの重合を行い、分子量20,000の水酸基末端ポリエーテルオリゴマーを得た。続いてこの水酸基末端ポリエーテルオリゴマーの水酸基に対して1.2倍当量のNaOMEのメタノール溶液を添加してメタノールを留去し、さらに3-クロロ-2-メチル-1-プロパンを添加して末端の水酸基をメタリル基に変換した。次に得られたオリゴマー100gに対しヘキサン10gを加えて90℃で共沸脱水を行った。ヘキサンを減圧下留去後、窒素置換し、これに対し白金ビニル触媒（白金換算で3重量%のキシレン溶液）

25 11μlを加え、反応器の気相部分に酸素を6v/o 1%含有する窒素を常圧で仕込んだ。マグネティックスターラーで攪拌しながら酸化防止剤として2,6ジ-tert-ブチル-p-クレゾールを0.5gと、硫黄55μl(0.1重量%のトルエン溶液)を混合し、DMS 2.5gをゆっくりと滴下した。その混合溶液を90℃で反応させ経時で反応を見た。経時でシリル基導入率を測定したとこ

ろ6時間でジメトキシメチルシリル基導入率は97%に達した。反応後、未反応のDMSを減圧下留去した。得られた反応物の¹H-NMR分析から、末端に導入されたジメトキシメチルシリル基と副反応により生じたプロペニル基の比率は98:2であった。

5

比較合成例

ポリプロピレントリオールを開始剤とし亜鉛ヘキサシアノコバルテートグライム錯体触媒にてプロピレンオキサイドの重合を行い、分子量20,000の水酸基末端ポリエーテルオリゴマーを得た。続いてこの水酸基末端ポリエーテルオリ

10 ゴマーの水酸基に対して1.2倍当量のNaOMEのメタノール溶液を添加してメタノールを留去し、さらに塩化アリルを添加して末端の水酸基をアリル基に変換した。次に得られたオリゴマー100gに対しヘキサン10gを加えて90℃で共沸脱水を行った。ヘキサンを減圧下留去後、窒素置換し、これに対し白金ビニル触媒（白金換算で3重量%のキシレン溶液）11μlを加え、反応器の気相15 部分に酸素を6v/o 1%含有する窒素を常圧で仕込んだ。マグネティックスターラーで攪拌しながら酸化防止剤として2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾールを0.5gと、硫黄55μl（0.1重量%のトルエン溶液）を混合し、DMS 2.5gをゆっくりと滴下した。その混合溶液を90℃で反応させ経時で反応を見た。経時でシリル基導入率を測定したところ6時間でジメトキシメチルシリル基導入率は75%に達した。反応後、未反応のDMSを減圧下留去した。得られた反応物の¹H-NMR分析から、末端に導入されたジメトキシメチルシリル基と副反応により生じたプロペニル基の比率は80:20であった。

実施例1、2

25 表1に示す配合剤を添加して硬化性樹脂組成物を得た。操作はプラネタリーミキサーを用い、炭酸カルシウム及びカーボンブラックを加熱乾燥の後、合成例で得たオリゴマーとその他の配合剤を加え混練りした。

比較例

反応性ケイ素基含有ポリエーテルオリゴマーとして比較合成例1で得られたものを用いたこと以外は、表1に示す実施例1と同じ配合剤を添加して硬化性樹脂組成物を得た。プラネタリーミキサーを用い、炭酸カルシウム及びカーボンブラックを加熱乾燥の後、比較合成例で得たオリゴマーとその他の配合剤を加え混練りした。

表1

		実施例 (p h r)	
		1	2
メチルジメトキシシリル基末端ポリエーテルオリゴマー (合成例)		100	100
可塑剤	PPG系可塑剤 (注1)	50	50
カーボンブラック	旭カーボン社製#70	30	30
カーボンブラック	旭カーボン社製#55	40	40
膠質炭酸カルシウム	白石工業社製 白艶華CCR	50	50
加工助剤	ステアリン酸メチル	0	5
シラノール縮合触媒	日東化成社製 ネオスタンU-220	2	2
紫外線吸収剤	日本チバガイギー社製 チヌビン327	1	1
光安定剤	三共社製 サノール LS-770	1	1

注1 ; アリルオキシ基末端、平均分子量10000のオキシプロピレン重合体を示す。

比較例2、3

比較例として既存の補修用ダイレクトグレージング用ポリウレタンシーラント (比較例2はE s s e x社製 U-418、比較例3は3M社製補修用ポリウレタン) を評価した。

硬化性樹脂組成物の性質あるいは硬化物の物性測定は次のようにして行った。

(1) 表面硬化性

得られた硬化性樹脂組成物を上面開放の容器に充填し、23°C、60%RHの
5 霧囲気下で硬化させ組成物表面での糸引き現象の消失する時間（皮ばり時間）を
測定した。

(2) 力学特性

硬化性樹脂組成物をポリエチレンフィルム上に3mmの厚みに伸ばし、23°C、
60%RHの霧囲気下で一定時間放置した。これをJIS K 6301に従つ
て3号ダンベルを作成し、引張り速度200mm/分で引張り特性（100%伸
10 長時モジュラス（M100）、破断強度（TB）、破断時伸び（EB））を測定
した。

(3) 深部硬化性

硬化性樹脂組成物を上面開放の容器に充填し、23°C、60%RHの霧囲気下
で一定時間放置したのち、硬化層をとりだしこの中央部の厚さを硬化深さとして
15 測定した。厚さが厚いほど深部硬化性に優れる。

(4) 接着強度

セラミックコートガラス（25mm×120mm×5mm）とED鋼板（25
mm×100mm×0.8mm）を用い、JASO（M338-89）規定の9.
23項 せん断接着強さに基づき評価を行った（専用プライマー塗布）。

20 これらの評価結果を表2に示す。

表 2

	実施例		比較例		
	1	2	1	2	3
皮ばり時間 (分)	3 3	4 3	1 9	3 9	1 7
引張り物性 (7日目)	M 1 0 0 (M P a)	1. 6	1. 5	1. 8	2. 1
	T B (M P a)	5. 2	6. 0	4. 7	5. 5
	E B (%)	3 5 0	4 2 0	2 5 0	3 4 0
深部硬化性	一日目 (mm)	4. 8	4. 9	4. 5	3. 0
	二日目 (mm)	7. 0	6. 9	6. 2	4. 7
接着強度	剪断強度 (M P a)	4. 0	4. 5	2. 0	3. 4

実施例 1 と比較例 1 は樹脂への反応性ケイ素基の導入率のみが異なる硬化性樹脂組成物を用いたものであるが、実施例 1 は比較例 1 と比較すると、引っ張り物性や深部硬化性が増加し、接着強度が著しく増加し、二倍の強度に達する。また、実施例 2 は実施例 1 に加工助剤を加えたものであり、実施例 1 と比較して物性の向上が見られる。更に、実施例 1 及び 2 は、従来のウレタンシーリング材である比較例 2 及び 3 と比較しても、遜色なく、ある面ではより優れた物性を有する。

すなわち、表 2 から、本発明の硬化性樹脂組成物の硬化物は車両に用いるダイレクトグレージング用シーリング材として十分な破断強度や破断時伸び（ゴム弾性）をバランス良く有していることが分かった。また接着強度が高く、ダイレクトグレージング用シーリング材として十分大きい硬化速度を有していることが分かった。

15 産業上の利用可能性

本発明の硬化性樹脂組成物は反応性ケイ素基が分子鎖末端にのみ存在し、分子鎖末端への反応性ケイ素基の導入率が¹H-NMR分析により 85% 以上である反応性ケイ素基含有ポリエーテルオリゴマーを硬化成分としているので、強度、伸び物性等のバランスが良く、充分な破断強度や伸び、硬化速度、優れた接着強度をもつため、ダイレクトグレージング工法によるガラス部材の取り付けに好適である。

請求の範囲

1. (I) 反応性ケイ素基が分子鎖末端にのみ存在し、分子鎖末端への反応性ケイ素基の導入率が¹H-NMR分析により85%以上である反応性ケイ素基含有ポリエーテルオリゴマー、及び
 5 (II) 補強性フィラー
 を含有することを特徴とする硬化性樹脂組成物。

2. 反応性ケイ素基含有ポリエーテルオリゴマー(I)の反応性ケイ素基は、
 10 一般式(1)：

$$- \left(Si(R^{12-b})(X_b)O \right)_m Si(R^{23-a})X_a \quad (1)$$
 (式中、R¹及びR²は、同一又は異なって、炭素数1から20のアルキル基、炭素数6から20のアリール基、炭素数7から20のアラルキル基、又は、(R')₃SiOーで示されるトリオルガノシロキシ基を示し、R¹又はR²が二個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なっていてもよい。ここでR'は炭素数1から20の一価の炭化水素基であり、3個のR'は同一であってもよく、異なっていてもよい。Xは、水酸基又は加水分解性基を示し、Xが二個以上存在する時、それらは同一であってもよく、異なっていてもよい。aは0、1、2又は3を示し、bは0、1又は2を示す。また、m個存在する-Si(R^{12-b})(X_b)Oー基におけるbについて、それらは同一であってもよく、異なっていてもよい。mは0から19の整数を示す。但し、a + $\sum b \geq 1$ を満足するものとする)で表わされるものである請求項1記載の硬化性樹脂組成物。

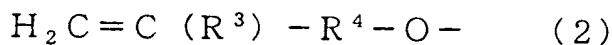
25 3. 反応性ケイ素基含有ポリエーテルオリゴマー(I)は、複合金属シアン化物錯体触媒の存在下にアルキレンオキサイドを開環付加重合して得られるポリエーテルオリゴマーから誘導されるものである請求項1又は2記載の硬化性樹脂組成物。

4. 反応性ケイ素基含有ポリエーテルオリゴマー(I)の主鎖が、主にポリピ

ロピレンオキサイドから形成されたものである請求項 1～3 記載の硬化性樹脂組成物。

5. 反応性ケイ素基含有ポリエーテルオリゴマー (I) は、

5 (a) 一般式 (2) :



(式中、 R^3 は、炭素数 10 以下の炭化水素基を表し、 R^4 は、水素、酸素及び窒素からなる群より選択される 1 種以上を構成原子として含有する炭素数 1 から 20 の 2 価の有機基を表す。)、又は、一般式 (3) :



(式中、 R^3 及び R^4 は上記と同じ。) で示される不飽和基を、1 分子中に少なくとも 1 個含有し、主鎖がポリエーテルからなるポリエーテルオリゴマーと、

(b) 反応性ケイ素基含有化合物とを、

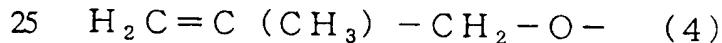
(c) VII 族遷移金属触媒の存在下で反応させることにより得られたもので
15 ある請求項 1～4 記載の硬化性樹脂組成物。

6. VII 族遷移金属触媒 (c) は、白金-ビニルシロキサン錯体及び白金-オレフィン錯体からなる群より選択される少なくとも 1 種である請求項 5 記載の硬化性樹脂組成物。

20

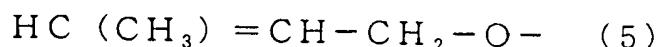
7. 一般式 (2) 及び (3) において、 R^3 は、 $-CH_3$ 又は $-CH_2CH_3$ である請求項 5 又は 6 記載の硬化性樹脂組成物。

8. 一般式 (2) で示される不飽和基は、式 (4) :



で表されるものである請求項 7 記載の硬化性樹脂組成物。

9. 一般式 (3) で示される不飽和基は、式 (5) :



で表されるものである請求項 7 記載の硬化性樹脂組成物。

10. 反応性ケイ素基含有ポリエーテルオリゴマー (I) は数平均分子量が 1 0, 000 以上のものである請求項 1 ~ 9 記載の硬化性樹脂組成物。

5

11. シーリング材を用いて車両に直接ガラス部材を取り付けるダイレクトグレージング方法であって、前記シーリング材として請求項 1 ~ 10 記載の硬化性樹脂組成物を用いることを特徴とするダイレクトグレージング方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/07367

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08L71/02, C08G65/336

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08L1/00-101/16, C08G65/00-65/48Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2000Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 6-279693, A (Asahi Glass Co., Ltd.), 04 October, 1994 (04.10.94), Claims; Par. Nos. [0001], [0031] (Family: none)	1-4, 10 11
Y	JP, 5-222284, A (Asahi Glass Co., Ltd.), 31 August, 1993 (31.08.93), Claims; Par. Nos. [0002], [0011], [0046] (Family: none)	1-4, 10 11
X	JP, 5-125273, A (Asahi Glass Co., Ltd.), 21 May, 1993 (21.05.93), Claims; Par. Nos. [0002], [0013], [0053]	1-4, 10 11
Y	EP, 520426, A (KANEKA FUCHI KAGAKU KOGYO KK), 30 December, 1992 (30.12.92), Claims & US, 5648427, A & JP, 5-1225, A & ES, 2088048, T2 & DE, 69209570, T2	1-4, 10 11
	JP, 62-238110, A (Hitachi Chemical Co., Ltd.),	

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
09 February, 2000 (09.02.00)Date of mailing of the international search report
22 February, 2000 (22.02.00)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/07367

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	19 October, 1987 (19.10.87), Claims (Family: none)	11
A	JP, 8-81564, A (Asahi Glass Co., Ltd.), 26 March, 1996 (26.03.96), Claims (Family: none)	1-11
A	JP, 1-188557, A (Kanegafuchi Chem. Ind. Co., Ltd.), 27 July, 1989 (27.07.89), Claims & EP, 326862, A & US, 4963626, A & DE, 68914304, T2 & ES, 2056127, T2	1-11

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl' C08L71/02, C08G65/336

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl' C08L1/00-101/16, C08G65/00-65/48

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2000年
日本国登録実用新案公報	1994-2000年
日本国実用新案登録公報	1996-2000年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP, 6-279693, A (旭硝子株式会社) 4. 10月. 19 94 (04. 10. 94) 特許請求の範囲、【0001】、及び、【0031】 (ファミリー なし)	1-4, 10 11
X Y	JP, 5-222284, A (旭硝子株式会社) 31. 8月. 19 93 (31. 08. 93) 特許請求の範囲、【0002】、【0011】、及び、【004 6】 (ファミリーなし)	1-4, 10 11

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

09.02.00

国際調査報告の発送日

22.02.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

吉澤 英一

4 J 9543

電話番号 03-3581-1101 内線 3493

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP, 5-125273, A (旭硝子株式会社) 21. 5月. 1993 (21. 05. 93) 特許請求の範囲、【0002】、【0013】、及び、【0053】	1-4, 10 11
X Y	EP, 520426, A (KANEGAFUCHI KAGAKU KOGYO KK) 30. 12月. 1992 (30. 12. 92) 特許請求の範囲&US, 5648427, A&JP, 5-1225, A&ES, 2088048, T2&DE, 69209570, T2	1-4, 10 11
Y	JP, 62-238110, A (日立化成工業株式会社) 19. 10月. 1987 (19. 10. 87) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	11
A	JP, 8-81564, A (旭硝子株式会社) 26. 3月. 1996 (26. 03. 96) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-11
A	JP, 1-188557, A (鐘淵化学工業株式会社) 27. 7月. 1989 (27. 07. 89) 特許請求の範囲&EP, 326862, A&US, 4963626, A&DE, 68914304, T2&ES, 2056127, T2	1-11